



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07278735 A

(43) Date of publication of application: 24.10.95

(51) Int. Cl. C22C 38/00  
C22C 38/24  
C22C 38/50

(21) Application number: 06076218

(22) Date of filing: 14.04.94

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor: KUBOTA MANABU  
KANISAWA HIDEO

(54) STEEL FOR HIGH TENSILE STRENGTH BOLT  
EXCELLENT IN DELAYED FRACTURE  
RESISTANCE

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a steel for a high tensile strength bolt high in tensile strength and excellent in delayed fracture resistance.

CONSTITUTION: This is a steel having a compsn. contg. 0.30 to 0.45% C, <0.10% Si, >0.40 to <1.00%

Mn, <0.008% P, 20.010% S, 0.5 to <1.5% Cr, >0.35 to <1.5% Mo, 0.010 to 0.100% Al and >0.30 to 1.0% V, furthermore contg., at need, one or two kinds of 0.005 to 0.030% Nb and 0.005 to 0.030% Ti, and the balance Fe with inevitable impurities, and the method in which the same steel is subjected to bolt forming, is thereafter subjected to hardening treatment and is tempered at  $^{\circ}$ 450°C to refine its tensile strength to  $^{\circ}$ 125kgf/mm<sup>2</sup> is provided.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

特開平7-278735

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	3 0 1 A	38/00		
		38/24		
		38/50		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-76218	(71) 出願人	000006855 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月14日	(72) 発明者	久保田 学 室蘭市仲町12番地 新日本製鐵株式会社室 蘭製鐵所内
		(72) 発明者	蟹澤 秀雄 室蘭市仲町12番地 新日本製鐵株式会社室 蘭製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は引張強さ125kgf/mm<sup>2</sup>以上を有する耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼に関するものである。

【構成】 C:0.30~0.45%, Si:0.10%未満、Mn:0.40%超1.00%未満、P:0.008%未満、S:0.010%以下、Cr:0.5~1.5%未満、Mo:0.35%超1.5%未満、Al:0.010~0.100%、V:0.30%超1.0%以下を含有し、更に必要に応じてNb:0.005~0.030%、Ti:0.005~0.030%の1種又は2種を含有し、残部Fe及び不可避的不純物からなる鋼及び上記の鋼をボルト成形後焼入れ処理を行い、450℃以上の温度で焼戻すことにより引張強度を125kgf/mm<sup>2</sup>以上に調整されることを前提とした耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼。

【効果】 本発明に従って得られた高張力ボルト用鋼は引張強度125kgf/mm<sup>2</sup>以上と高強度であり、同時に水素が侵入し難く、耐遅れ破壊特性にも優れている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 重量％で、

C : 0.30 ~ 0.45 %、

Si : 0.10 % 未満、

Mn : 0.40 % 超 1.00 % 未満、

P : 0.008 % 未満、

S : 0.010 % 以下、

Cr : 0.5 ~ 1.5 % 未満、

Mo : 0.35 % 超 1.5 % 未満、

Al : 0.010 ~ 0.100 %、

V : 0.30 % 超 1.0 % 以下

残部が Fe 及び不可避的不純物からなる耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼。

## 【請求項 2】 重量％で、

C : 0.30 ~ 0.45 %、

Si : 0.10 % 未満、

Mn : 0.40 % 超 1.00 % 未満、

P : 0.008 % 未満、

S : 0.010 % 以下、

Cr : 0.5 ~ 1.5 % 未満、

Mo : 0.35 % 超 1.5 % 未満、

Al : 0.010 ~ 0.100 %、

V : 0.30 % 超 1.0 % 以下

を含有し、

Nb : 0.005 ~ 0.030 %、

Ti : 0.005 ~ 0.030 %

の 1 種又は 2 種を含有し、残部が Fe 及び不可避的不純物からなる耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の成分を有し、ボルト成形後焼入れ処理を行い、450℃以上の温度で焼戻すことにより引張強度が 125kgf/mm<sup>2</sup> 以上に調質されることを前提とした耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は引張強さ 125kgf/mm<sup>2</sup> 以上を有する耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車や産業用機械の高性能化、また建築構造物の大型化に伴い、引張強さが 125kgf/mm<sup>2</sup> 以上の高張力ボルトの開発が要求されている。高張力ボルトは、例えば JIS G4105 で規定されている SCM435 等の低合金鋼に焼入れ、焼戻し処理を施すことによって製造されているが、このような機械用強靱鋼を適用に供した場合、125kgf/mm<sup>2</sup> 以上の引張強さを有するボルトにおいては降伏応力以下での使用においても締結からある時間経過後にボルトが突然破断する遅れ破壊現象が顕著に現れるため、自動車、橋梁等の重要部品であるボルトには使用できない。そのためボルトの

高強度化は 100kgf/mm<sup>2</sup> 級、110kgf/mm<sup>2</sup> 級で停滯しているのが現状である。

【0003】 このような要求に答える高張力ボルト用鋼及びその製造方法が例えば特開平 3-173745 号公報、特開平 1-191762 号公報等のように提案されている。これらは遅れ破壊の破面が粒界破壊を呈することから P、S 等の不純物を低減して粒界を強化し、組織制御の観点から Mo、Cr を添加して 400℃以上の高温焼戻しを指向し、遅れ破壊の原因である水素が鋼中に侵入しても容易に破壊に至らない特性を鋼に付与している。また、従来より耐遅れ破壊特性向上には例えば特開平 5-9653 号公報のように特に P 量を低減することが有効であることが数多く報告されており、できるだけ低減化することが望ましいとされている。この技術は P 量を低減化することにより粒界に偏析する P を低減し、粒界強化を図ることを目的としている。

【0004】 しかしながら上記の方法を用いてもある濃度以上の水素がボルト中に侵入すれば遅れ破壊が引き起こされるという問題がある。従って更に耐遅れ破壊特性を向上させるには粒界強化技術のみでは不十分であり、遅れ破壊の原因である水素を鋼中に侵入しにくくすること、あるいは旧オーステナイト粒界への水素の集積を低減することが効果的である。メッキ等の表面処理によらずこれを実現したものは少ないが、例えば特開平 5-70890 号公報のように Si、Ni の同時添加が鋼材への水素侵入・拡散を抑制するとされている。しかし Si の添加はボルトの冷脆性を損ない、Ni の添加はコスト高であるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような要求に答えるため 125kgf/mm<sup>2</sup> 以上の引張強さを有しかつ耐遅れ破壊特性に優れたボルト用鋼を提供することを目的とする。詳細には現在ボルト用鋼として一般に使用されている 100kgf/mm<sup>2</sup> 級、110kgf/mm<sup>2</sup> 級に調質した JIS G4105 で規定されている SCM435 等の低合金鋼が遅れ破壊を引き起こす水素量が侵入しても遅れ破壊を起こさず、同時に厳しい腐食環境中でも水素が侵入し難い引張強度 125kgf/mm<sup>2</sup> 以上を有する高張力ボルト用鋼を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の本発明の目的を達成するため本発明者らは数多くの実験を重ねた結果、以下の事項を知見した。すなわち①Mo、Cr、V をある成分範囲で複合添加して 450℃以上の温度域で焼戻しを施すことによって低温焼戻し脆性域を回避し、粒界炭化物の形態を制御することができる、②特定量の V 添加により旧オーステナイト粒を微細化することが可能であるとともに、焼戻し時に析出する V 炭化物が水素のトラップサイトとなり、粒界に集積する水素が低減することによって耐遅れ破壊特性が大幅に向上する、③粒界に

3

偏析する不純物であるSi、S、P量を規制することが耐遅れ破壊特性向上に対して極めて効果的であり、特にP量を規制することによって従来から知見されている耐遅れ破壊特性の向上にとまらず鋼中に侵入する水素量が著しく減少する。

【0007】具体的な方策としては、①焼戻し時に顕著な二次硬化を起こす元素であるMo、Cr、Vの複合添加により、450℃以上の高温焼戻しにおいても強度125kgf/mm<sup>2</sup>以上を達成することを可能とし、②0.35%超1.0%以下のV添加によって旧オーステナイト粒度をNo.10以下の細粒とし、450℃以上の高温で焼戻すことにより水素のトラップサイトとなるV炭化物を析出させ、③粒界に偏析する不純物であるP、S、Siを低減して旧オーステナイト粒界を強化し、特にP量を0.008%以下に低減することによって厳しい腐食環境である3.6%塩酸浸漬においてもボルトが容易に腐食せず、鋼中に侵入する水素量が著しく減少し、同時に耐遅れ破壊特性も向上させ、④フェライトの固溶強化元素であるSiを低減することによって球状化焼鈍時の軟化量を確保し、他の耐遅れ破壊特性を向上させる合金元素添加量を削減することなく冷間鍛造が可能となることを明らかにして本発明を完成させるに至ったものである。

【0008】図1にP量低減の効果を示す。これは、920℃×60分で焼入れ、475℃×30分で焼戻し処理した2.2mmφの棒鋼を5mmφ×55mmのVノッチ付き試験片に切削加工し、3.6%塩酸に所定時間浸漬して強制的に鋼中に水素を吸蔵させた後に熱的分析法により鋼中の拡散性水素量を測定したものである。図から明らかなようにP量低減が水素侵入を抑制するのに非常に有効であることがわかる。図2は上記の試験片の塩酸浸漬による腐食減量を測定したものである。すなわち、P量低減化により非常に厳しい腐食環境中でも腐食し難い特性を付与することができることを示している。

【0009】図3、図4にVの添加の効果を示す。図3はVを含有しないSCM435に水素を吸蔵させた後、熱的分析法により測定した水素の放出挙動であり、図4はVを0.36%含有する鋼の水素放出挙動を同様にして測定したものである。図3、4から明かなようにV添加鋼は270℃付近で多くの水素が放出されている一方、Vを含有しないSCM435では、この温度域から放出される水素は存在しないこととなっていることがわかる。

【0010】本発明に従うと、重量%でC:0.30~0.45%、Si:0.10%未満、Mn:0.40%超1.00%未満、P:0.008%未満、S:0.10%以下、Cr:0.5~1.5%未満、Mo:0.35%超1.5%未満、Al:0.010~0.100%、V:0.30%超1.0%以下を含有し、更に必要に応じてNb:0.005~0.030%、Ti:0.

4

0.05~0.030%の1種又は2種を含有し、残部がFe及び不可避的不純物からなる耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼と、上記成分の鋼をボルト成形後焼入れ処理を行い、450℃以上の温度から焼戻すことにより引張強度125kgf/mm<sup>2</sup>以上に調質されることを前提とした耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用鋼が提供される。

【0011】

【作用】本発明を上記のような成分、焼戻し温度に限定した理由を述べる。

(A) 鋼の化学成分

C: Cは鋼に容易に強度を付与させるのに有効な元素であるが、その含有量が0.30%未満では強度を確保することができず、また0.45%を超えれば添加すると脆性が劣化する。従ってその成分範囲を0.30~0.45%以下とした。

【0012】Si: Siは鋼の脱酸に必要な元素であり鋼の強度向上に有効であるが、その含有量が0.1%以上であると脆性が劣化し、鋼の脆性が著しくなる。また、フェライトの固溶強化作用の大きい元素であるために、球状化焼鈍を行っても冷間鍛造が困難となる。更に熱処理時に粒界酸化が起き易くなり、その切欠効果によってボルトの耐遅れ破壊特性を劣化させる元素であるため極力低減すべきである。従ってその成分範囲を0.10%未満に制限した。

【0013】Mn: Mnは焼入性を向上させるのに有効な元素であるが、その添加量が0.40%以下では所望の効果を得ることができず、また1.00%以上添加すると焼戻し脆化を生じ、耐遅れ破壊特性が劣化する。その成分範囲を0.40%超1.00%未満と定めた。P: Pは粒界に偏析し、粒界強度を低下させ耐遅れ破壊特性を劣化させる元素である。また厳しい腐食環境である塩酸中において鋼材表面での水素発生を促進する効果を通じて鋼の腐食量を増加させる元素であり、極力低減すべきである。その含有量が0.008%以上であると鋼材中に侵入する水素量が著しく増大するため、0.008%未満とした。

【0014】S: Sは粒界に偏析して鋼の脆化を促進する元素であるためその含有量を極力低減すべきである。その含有量が0.010%を超えると脆化が著しくなるため、上限を0.010%以下と定めた。

Cr: Crは鋼の焼入性を向上させるのに有効な元素であり、かつ鋼に焼戻し軟化抵抗を付与する効果があるが、その添加量が0.5%未満では前記作用に効果が得られず、他方経済性を考慮しその添加量を0.5~1.5%未満とした。

【0015】Mo: Moは顕著な二次硬化を起こす元素であり、高温焼戻しを可能とすることによって耐遅れ破壊特性を向上させる元素であるがその添加量が0.35%未満では所望の効果を得ることができず、1.5%を

を超えて添加すると焼入れ時に未溶解炭化物が母相に固溶し難くなり、延性を損なうためその添加量を0.35%超～1.5%未満と定めた。

A1: A1は鋼の脱酸に必要な元素であり、窒化物を形成して旧オーステナイト粒を微細化させる効果がある。しかし0.010%未満ではその効果が小さく、また0.100%を超えるとアルミナ系介在物が増大し、靱性を阻害することからその成分範囲を0.010～0.100%と定めた。

【0016】V: Vは焼戻し時に微細な窒化物、炭化物として析出して鋼の強度を向上させ、高温焼戻しを可能とする元素であり、かつ旧オーステナイト粒を微細化させる効果がある。更に焼戻し時に粒内に析出した炭窒化物は水素のトラップサイトとなり、粒界に集積する水素を低減することによって耐遅れ破壊特性を大幅に向上させる効果を持つ。しかしその添加量が0.3%以下では旧オーステナイト粒度No. 10を達成できず、耐遅れ破壊特性を向上させるまでには至らない。また1.0%を超えて添加するとボルトの冷割性を損なう。またVは高価な元素であるため経済性も考慮してその含有量を0.3%超1.0%以下と定めた。

【0017】Nb: Nbは旧オーステナイト粒を微細化させ、更に析出硬化して鋼の強度を向上させる作用がある。しかしその添加量が0.005%未満ではその効果を得ることはできず、一方0.030%を超えて含有させてもその効果は飽和してしまうため、その含有量を0.005～0.030%とした。

Ti: Tiは旧オーステナイト粒を微細化させ、更に析出硬化して鋼の強度を向上させる作用がある。しかしその添加量が0.005%未満ではその効果を得ることはできず、一方0.030%を超えて含有させてもその効果は飽和してしまうため、その含有量を0.005～

0.030%とした。

【0018】(B) 焼戻し温度

遅れ破壊は旧オーステナイト粒界割れを呈することから、ボルトの耐遅れ破壊特性の向上には250～400℃の低温焼戻し脆性温度領域を避けること、更に旧オーステナイト粒界へのフィルム状セメンタイトの析出を抑制するため焼戻し温度上昇による炭化物の形態の制御が有効であること、及び水素のトラップサイトとなるV炭窒化物を析出させ、粒界に集積する水素を低減することが有効であるので焼戻し温度を450℃以上と定めた。

【0019】

【実施例】まず真空溶解炉により表1に示す成分組織の鋼を溶製した。No. 1～27は本発明のボルト用鋼に従ったものであり、No. 28～33は比較鋼である。これらの鋼の2.2mmφ棒鋼を表2の熱処理条件で焼入れ、焼戻しを行うことによりそれぞれ125kgf/mm<sup>2</sup>以上の強度に調質した。この時の引張強度を表2に示す。

【0020】これらの鋼が遅れ破壊に対してどの程度の拡散性水素を許容し得るか、すなわち各鋼の限界拡散性水素量を調査した。遅れ破壊試験はVノッチ付き試験片を切削加工により製作し実施した。この試験片を所定時間36%塩酸に浸漬し強制的に水素を吸蔵させた後、大気中に30分間放置し、定荷重負荷装置によってノッチ引張強度×0.7の引張応力を負荷した。

【0021】この時鋼中に侵入した拡散性水素量を熱的分析法により測定し、拡散性水素量と破断時間との関係を調査して試験片が100時間以上破断しない限界の拡散性水素量で耐遅れ破壊特性を評価した。結果を表2に示すが、本発明鋼は比較鋼に比べ耐遅れ破壊特性に優れていることが明らかである。

【0022】

【表1】

7	化 学 成 分 (重量%)											8
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Au	V	Nb	Ti	
本 発 明 鋼	1	0.34	0.06	0.84	0.002	0.008	0.62	0.65	0.032	0.53		0.005
	2	0.32	0.09	0.77	0.002	0.007	0.89	0.79	0.051	0.60		
	3	0.40	0.07	0.42	0.005	0.009	0.61	1.20	0.020	0.55	0.008	
	4	0.37	0.09	0.51	0.007	0.002	0.55	0.81	0.074	0.88		
	5	0.40	0.06	0.41	0.005	0.007	1.31	0.40	0.082	0.33		0.022
	6	0.40	0.04	0.52	0.007	0.003	0.77	1.29	0.053	0.59		
	7	0.37	0.03	0.91	0.005	0.001	0.54	1.33	0.058	0.60		
	8	0.34	0.01	0.48	0.007	0.010	1.33	0.42	0.092	0.37	0.007	0.018
	9	0.37	0.01	0.70	0.007	0.010	1.11	0.90	0.053	0.59		
	10	0.31	0.08	0.72	0.004	0.006	1.10	1.49	0.018	0.31	0.029	
	11	0.31	0.07	0.71	0.002	0.008	1.01	0.79	0.023	0.44		
	12	0.35	0.05	0.73	0.005	0.004	1.20	1.38	0.036	0.71		
	13	0.38	0.05	0.89	0.006	0.008	0.50	0.54	0.046	1.00		
	14	0.31	0.04	0.79	0.007	0.003	1.21	0.99	0.015	0.38		
	15	0.39	0.03	0.90	0.001	0.008	1.19	1.01	0.010	0.32	0.011	0.030
比 較 鋼	16	0.34	0.04	0.79	0.007	0.003	1.21	0.99	0.015	0.36		
	17	0.34	0.02	0.81	0.006	0.006	1.03	1.14	0.079	0.91		
	18	0.41	0.01	0.93	0.007	0.007	1.40	1.13	0.051	0.86		
	19	0.30	0.08	0.89	0.003	0.005	1.02	0.36	0.072	0.99		
	20	0.30	0.07	0.69	0.006	0.008	1.39	0.50	0.034	0.89		
	21	0.41	0.08	0.95	0.007	0.001	1.41	0.93	0.072	0.40		
	22	0.42	0.07	0.90	0.002	0.003	0.77	1.16	0.059	0.50		
	23	0.37	0.03	0.74	0.007	0.004	1.44	0.58	0.076	0.87		
	24	0.38	0.09	0.58	0.001	0.006	1.49	0.41	0.079	0.35	0.020	0.008
	25	0.44	0.02	0.55	0.003	0.006	1.19	0.34	0.025	0.97		
	26	0.32	0.08	0.70	0.007	0.002	0.98	1.04	0.061	0.69		
	27	0.34	0.03	0.66	0.002	0.002	0.98	0.50	0.062	0.67		
	28	0.38	0.20	0.77	0.017	0.016	1.08	0.18	0.028			
29	0.39	0.07	0.25	0.013	0.004	1.13	0.60	0.031		0.020		
30	0.42	0.06	0.25	0.006	0.007	1.21	0.79	0.032				
31	0.31	0.06	0.50	0.018	0.007	1.01	0.60	0.032	0.29		0.009	
32	0.35	0.27	0.74	0.024	0.018	1.01	0.18	0.033	0.30			
33	0.34	0.20	0.65	0.015	0.010	1.03	0.22	0.042	0.35		0.028	

【0023】

【表2】

9		10			
鋼種	焼入温度 (℃)	焼戻温度 (℃)	引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	限界拡散性水素量 (ppm)	
	1	880	475	146.1	1.50
	2	880	500	148.3	1.44
	3	880	550	133.8	1.54
	4	900	450	142.7	1.12
	5	880	450	143.4	1.40
	6	920	450	150.3	0.87
	7	920	525	147.1	1.08
	8	880	450	144.1	1.01
本	9	900	525	149.3	0.85
	10	950	500	155.9	0.93
	11	880	500	143.4	1.50
発	12	920	550	159.7	1.06
	13	880	450	147.6	1.20
	14	900	500	153.2	0.86
明	15	900	900	127.3	1.65
	16	900	550	140.8	0.91
	17	920	550	155.4	0.99
鋼	18	920	575	169.0	0.74
	19	880	500	150.9	1.49
	20	880	500	155.9	1.19
	21	900	525	165.2	0.72
	22	920	500	155.6	1.49
	23	880	550	156.7	0.88
	24	880	550	155.0	1.51
	25	880	550	144.2	1.34
	26	900	500	151.1	0.70
	27	880	500	136.2	1.54
比較 鋼	28	880	550	120.1	0.55
	29	920	450	141.0	0.51
	30	880	475	138.6	0.66
	31	880	440	146.9	0.29
	32	880	420	142.4	0.30
	33	880	550	135.3	0.65

## 【0024】

【発明の効果】本発明に従って得られた高張力ボルト用鋼は従来のボルト用鋼に比べ引張強度 125 kgf/mm<sup>2</sup> 以上と高強度であり、同時に水素が侵入し難く、耐遅れ破壊特性にも優れている。本発明を用いればボルトの小径化による軽量化、締結数を削減による作業工数の低減、高強度化による設計の自由度の向上等が可能となるため、近年の鋼構造物の大型化・高層化、あるいは自動車・産業機械の高性能化・軽量化への要求に大きく寄与することができる耐遅れ破壊特性に優れた高張力ボルト用

鋼を提供することが可能になる。

## 【図面の簡単な説明】

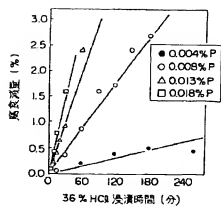
【図 1】侵入水素量に及ぼす P 量低減の効果を示す図表である。

【図 2】腐食減量に及ぼす P 量低減の効果を示す図表である。

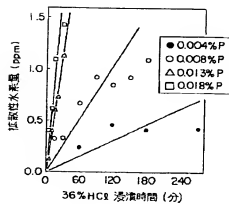
【図 3】従来鋼である SCM435 の水素放出挙動を示す図表である。

【図 4】V を 0.36% 含有する鋼の水素放出挙動を示す図表である。

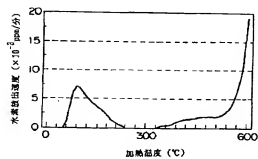
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】

